

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-134925

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月23日

G 11 B 7/00

A-7734-5D

B 41 M 5/26

S-7447-2H

G 11 B 7/24

A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 光学的情報の記憶および再生方法

⑮ 特 願 昭59-255672

⑯ 出 願 昭59(1984)12月5日

⑰ 発 明 者	越 野 長 明	川崎市中原区上小田中1015番地	富士通株式会社内
⑰ 発 明 者	前 田 巳 代 三	川崎市中原区上小田中1015番地	富士通株式会社内
⑰ 発 明 者	後 藤 康 之	川崎市中原区上小田中1015番地	富士通株式会社内
⑰ 発 明 者	柴 田 格	川崎市中原区上小田中1015番地	富士通株式会社内
⑰ 発 明 者	内 海 研 一	川崎市中原区上小田中1015番地	富士通株式会社内
⑰ 発 明 者	潮 田 明	川崎市中原区上小田中1015番地	富士通株式会社内
⑰ 発 明 者	伊 藤 健 一	川崎市中原区上小田中1015番地	富士通株式会社内
⑰ 発 明 者	居 石 浩 三	川崎市中原区上小田中1015番地	富士通株式会社内
⑰ 出 願 人	富士通株式会社	川崎市中原区上小田中1015番地	
⑰ 代 理 人	弁理士 青 木 朗	外3名	

明 細 書

1. 発明の名称

光学的情報の記憶および再生方法

2. 特許請求の範囲

1. 結晶組織が異なりかつ光学的特性も異なる2つの安定状態を取り得る微結晶体からなる記憶薄膜に、異なる条件の光エネルギーを照射して該2つの安定状態を選択的に生起させることにより情報を記録および(または)消去することを中心とする光学的情報記憶媒体。

2. 結晶組織が異なりかつ光学的特性も異なる2つの結晶質の安定状態を取り得る微結晶体からなる記憶薄膜に、該2つの安定状態を選択的に生起させることにより記録した情報を、該記憶薄膜中に選択的に形成された該安定状態を光学的に検出することによって再生することを中心とする光学的情報再生方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は光ディスクにおけるように光学的に情

報を記憶および再生する方法に係り、特に一旦記録した情報を消去して新たに記録することができる光学的情報の記憶および再生方法に関する。

従来の技術

光学的情報の記憶は記憶の速度および密度が高いので今後有望な情報記憶方法として注目を集めている。従来、光学的情報の記憶媒体としては、第1に、金属薄膜にレーザビームを照射して、照射部位に微細な穴を設けることによって情報を記録するものがある。しかし、この媒体は情報を記録することはできるが消去して記録を行なうことは不可能であるという制約がある。そこで、第2に、光学的に情報を記録するだけでなく消去および再記録を行なうことが可能な記憶方法として、Te<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>のような非晶質半導体薄膜を用いて、その2つの構造状態、すなわち、安定な高抵抗状態(これは原子または分子間配列の乱れた状態いわゆる非晶質状態である)と安定な低抵抗状態(これは原子または分子の規則正しい配列状態いわゆる結晶状態である)との間を可

## 特開昭61-134925 (2)

逆的に変化させて情報を記録、消去、再記録する方法が知られている（特公昭47-26897号公報参照）。

発明が解決しようとする問題点

しかし、上記の消去可能な記憶方法は、一方に原子配列の乱れた状態（非晶質状態）を使っているため本質的に情報保持における不安定さがつきまとっていた。なぜならば、非晶質状態は結晶状態へ至る準安定な状態であり、熱エネルギーあるいは化学エネルギーの印加により容易に結晶状態へ遷移するため、情報が失われ易いからである。また、非晶質と結晶質という大きな相違のある状態間を遷移させるという使い方をするため、くり返して記録および消去している間に材料の疲労が起り、そのために記録および消去の可能なくくり返し回数が少ないという欠点がある。

問題点を解決するための手段

本発明の目的は、光パルスを照射することにより情報を記録し、しかも必要な時にはすでに記録した情報を消去でき、さらに情報を安定に保持で

きる新しい光情報記憶方法を提供することにある。

本発明は、上記目的を達成するために、規則正しい原子配列をもった微結晶の集合体からなる薄膜であるが光学的特性に差異のある2つ以上の安定状態が存在する薄膜に対して、パワーおよび時間幅の異なる2種類の光パルスを照射することによって、その2つの安定状態のどちらかの状態を取らせて情報を記憶するようにしたものである。すなわち、本発明の方法では、記憶薄膜において情報の記録を行なうための光学的特性の異なる2つの安定状態は両方共に結晶質である。共に結晶質であるが光学的特性が異なる2つの安定状態の間の遷移を利用するものである。ここで、非晶質と区別する意味で結晶質と称する場合薄膜が規則正しい原子配列をもつ領域の寸法（微結晶の粒径）が少なくとも約5 nm以上、通常20～30 nm以上のものをさしている。

本発明における微結晶質記憶薄膜の2つの安定な状態は適当な条件の光パルスを照射することにより可逆的に遷移することが可能であるため、一

旦記録したものであっても消去することができ、何回でもくり返して利用できる。

この微結晶質薄膜の2つの安定状態は、一般に、電気伝導度が高いけれどもその電気伝導度の間に本質的な差異は存在しない（これに対して、非晶質では結晶質に較べて電気伝導度が本質的に低い）。

しかし、この微結晶質薄膜の2つの結晶質の安定状態は光学的特性、すなわち、光反射率、光透過率等に若干の違いが生じるため、情報の記録状態、消去状態をそれぞれの反射率の違いとして識別することができる。また、その2つの安定状態は、わずかな体積変化や膜形状の変形を伴っているため、等価的に光学的な違いを増加させる効果をもつ。

この記憶方法は、非晶質と結晶との間の変化を利用するものではない。非晶質相は、準安定相であるため、長期間のうちには熱作用により次第に結晶相へ遷移するので、この2つの相の違いを情報記憶に利用する場合は情報が失われやすい。それに対して、本発明では、結晶相という熱力学的

に安定な相における2つの状態間を遷移させるため、長期間情報を安定に保持することができる。

結晶組織が異なりかつ光学的特性が異なる2以上の安定状態を呈しうる微結晶質薄膜材料としては、例えば、インジウム20～60原子%とアンチモン40～80原子%からなる化合物（合金）、あるいはインジウム20～60原子%とアンチモン40～80原子%の化合物（合金）にアルミニウム、シリコン、リン、イオウ、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、銀、カドミウム、錫、テルル、タリウム、鉛、ビスマス、等の1種またはそれ以上を全体に対して20原子%以下添加してなる化合物（合金）がある。

このような薄膜材料をガラス、プラスチック、金属等の基板上に成膜するには原料成分の共蒸着、コスパッタリング、コイオンプレーティングによって基板上で合金化するほか、合金化した原料を蒸着やスパッタリングしてもよい。

本発明の記憶方法に使う光学系の例を第1図に示す。これは従来穴あけ型の追記型光ディスク

## 特開昭61-134925 (3)

で使われているものと全く同じである。

レーザーダイオード1から出射して光(波長通常780~830nm)2をビーム整形光学系3、偏位ビームスプリッター4、1/4波長板5を通し、対物レンズ6で集束して記憶薄膜7上に照射する。図中、8は基板、9はレンズアクチュエータである。反射光は偏光ビームスプリッター4により横方向にまげられレンズ10を通して光検知器11に当たる。光検知器11は4分割されておりその対角成分の信号の差が照射ビームのフォーカスずれの程度を表わす。

通常レーザーダイオード1は記憶膜面7上で1mW程度のパワーになるように直流発光させ、その記憶膜7からの反射光を使って常時光ビームが膜面上で合焦点となるように対物レンズアクチュエータ9を制御する。記憶膜7からの反射光量は4つの検知器の和信号として得られ、記憶膜7の信号記憶状態を知る、すなわち、情報を再生するために使われる。

情報を記録する場合は記録すべき信号によりレ

ーザーダイオード1を強度変調するための変調電流をレーザーダイオード1に重畳する。また情報を消去する際には所望の記録部分に直流的な光ビームを照射する。この場合も再生用光ビームに消去に必要な光パワーを重畳させる。

一般に記録時は消去時よりも強いパワーが必要である。また消去は一回の光ビームで完了しない場合がある。それは薄膜を消去状態に変化させるにはある程度の時間が必要だからである。その場合は消去ビームを何回も(何回転分も)同一場所に照射することによって完全な消去状態を得ることができる。

この例では使っていないが、レーザ光源を2つそなえ、そこからの一方の光ビームはこの例と同じ構成をとり、もう一方のビームは薄膜面上で円周方向に長い(~10μm程度)形状で照射される光学系を使うこともよく行われる。その場合、長いビームは消去専用に使われ、一回の照射のみで完全な情報の消去を実現できる。

記録および消去時に使われる光ビームのパワー

条件は同板の径や回転数つまり記憶薄膜の速度により異なる。

後出の実施例の記憶膜において、回転数と半径位置を変えることによって、薄膜の一点がφ1μmの光ビームにさらされる時間を変えて、記録と消去に対応する光学的変化を示すパワーと照射時間の関係を求めると第2図のようになった。同図中、縦軸は照射ビームパワー、横軸は照射時間を表わし、反射率が増加した場合に○印、反射率が減少した場合に△印を付している。強い短いパルス照射すると膜の反射率は上昇し、弱く長いパルス照射すると反射率は反対に減少する。

また、反射率の変化に伴って透過率も変化する。InSbの膜の場合、反射率が増加すると透過率は減少し、反射率が減少すると透過率は増大するが、その変化は反射率に比較し、わずかである。

信号の大きさは記録および消去の状態の反射率の差にほぼ比例しているが、その相対的な変化を記録時の照射時間に対して求めたものを第3図に示す。同図中、縦軸に相対コントラスト、横軸に

記録照射時間を表わす。この場合記録時のパワーと消去時の条件は固定してある。照射時間を増加するとともに反射率の相対的な変化量は増加するが、ある時間を越えると逆に低下する。すなわち最適な条件がある。

記憶および再生用の光としてはコヒーレントな光であるレーザー光が好ましいが、その波長は半導体レーザー光に限らず、He-Neレーザー光、He-Cdレーザー光、Arレーザー光その他であってもよい。

本発明者らは後出の第6図(㌠)および第7図(㌠)の写真の回折パターンを詳細に分析した結果、結晶構造の2つの状態の反射率変化は、InSbの合金膜の場合、つぎのような原因によるのではないかという推測をするに至った。

第6図(㌠)および第7図(㌠)は対応する第6図(㌠)および第7図(㌠)の透過顕微鏡写真に示された像(明視野像)の中心部のみを調べたものである。明視野像では中心部の結晶粒がみかけ上大きさが異なっているように見えるが、回折線の詳細な分析では

## 特開昭61-134925 (4)

以下のことがわかっている。すなわち、第6図(ハ)、第7図(ハ)にはともに $\text{In}_{50}\text{Sb}_{50}$  (立方晶  $a_0 = 6.478 \text{ \AA}$ ) と  $\text{Sb}$  (六方晶  $a_0 = 4.307 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 11.273 \text{ \AA}$ ) が観測されるが、その回折線の強度の強弱の比が第6図(ハ)と第7図(ハ)で逆になっている。つまり、第6図(ハ)では $\text{In}_{50}\text{Sb}_{50}$ の回折線が $\text{Sb}$ よりも強く出ているが、第7図(ハ)では $\text{Sb}$ の回折線の方が $\text{In}_{50}\text{Sb}_{50}$ よりも強く出ている。このことは、光の照射条件により合金 $\text{In-Sb}$ から $\text{Sb}$ の析出する量が異なることを示している。純粋な $\text{Sb}$ 薄膜の反射率は70%であるのに対して $\text{In}_{50}\text{Sb}_{50}$ の薄膜の反射率は40%であることが知られているので、 $\text{Sb}$ の析出量が多い程反射率は高いことが説明できる。

$\text{In}_{50}\text{Sb}_{50}$ と $\text{Sb}$ のバランスに差ができるのは薄膜の2種類の光照射による加熱冷却過程の差異によって、(1)  $\text{Sb}$  元素が膜の横方向に移動するか、(2)  $\text{In}_{50}\text{Sb}_{50}$ の中に固溶できる量が異なってその上 $\text{Sb}$ の析出量が異なるか、2つの可能性が考えられる。しかし、いずれにしろ、両者の状態とも明らかな

結晶状態であることにはかわりない。

また、結晶状態ではあるが、反射率が見かけ上異なるような薄膜の2つの状態の生成する可能性は、上記のほかにも考えられる。他の可能性としては、結晶粒の大きさが異なりそのため光を散乱する能力が異なって反射率に差が生じるものがある。上記の $\text{InSb}$ の例でも、このメカニズムが反射率変化に寄与している可能性は捨てきれない。

また、薄膜の形状変化が光の散乱の具合を異ならせることもありうる。膜の表面が平坦であるか、あるいは凹レンズ状または凸レンズ状に変形しているかで光の散乱効果は明らかに異なる。

また別の可能性として、結晶質ではあっても膜の冷却過程の差異によって異なる結晶相を生成する場合もありうる。例えば、強く短い光パルスで照射すると膜は溶融するが急激に冷却されるため、通常の溶融冷却凝固の過程では得られない不安定な結晶相が出現することもありうる。

以上の如く、その原因は種々考えられるものの、結果的には結晶体でありながら反射率あるいは光

学的特性が見かけ上変化するものであればよい。

## 実施例

## (実施例1)

 $\text{InSb}$  薄膜の作成

第4図を参照すると、外径30cm厚さ1.2mmの亚克力基板21上に $\text{In}_{50}\text{Sb}_{50}$ の合金薄膜22を真空蒸着法により形成する。各成分の蒸着源は独立に温度制御し、基板を回転させ、蒸着中の成分レートがほぼ一定になるように制御する。形成した薄膜の厚さ90nmであった。さらにその上に有機高分子の保護膜23を形成する。材料は $\text{InSb}$ の記録膜に悪影響を及ぼさないものであれば何でもよいが、例えば、PMMA、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化樹脂、紫外線硬化型の樹脂であってもよい。第5図に示す如く、各層21、22、23間に安定化層24としてごく薄い無機質(例えば、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ )の透明膜を挿入してもよい。

光反射率変化

半導体レーザー( $\lambda = 830\text{nm}$ )光をコリメータレン

ズおよび対物レンズでビーム径を1 $\mu\text{m}$ に絞った光学ヘッドを使い、円板を回転しながら、半導体レーザーを直接変調して円板上にパルス光の列を照射した。この際、レーザー光線の最小に絞られる位置が記録膜上にくるように対物レンズの位置を制御した。このとき、記録層膜上に照射される光ビームの強さはMAX 20mWであった。

円板を600rpmで回転し、レーザーパワーを5mWになるようにして円板上に照射すると、回転につれて記録膜からの反射率が次第に低下した。5回転でほぼ変化が停止したのでレーザーパワーを1mW以下に低下させた。次に、ピークパワー20mWで2MHzの矩形波で半導体レーザーを駆動し、1回転分だけ円板上に照射すると、パルス状に光照射された部分の反射率が上昇した。1mWで連続的に円板上の反射率を測定したところ、2MHzの信号がC/N 40dBで検出された。

さらに、パワー5mWにて連続照射したところ、再び反射率は低下し、2MHzの信号成分は消えた。すなわち、変調されたパルス光照射とそれより低

## 特開昭61-134925 (5)

パワーの連続光照射により信号の記録消去のくり返しが可能であり、このくり返しは少なくとも $10^4$ 回以上を越えることが確認された。

次に、円板の一部を分割し静止状態で光パルス照射した。上記の例で円板回転状態で円板上の記録膜の一点がレーザー光( $\phi 1 \mu m$ )と横切る時間はほぼ200nsであるので、この時間に会わせて光パルスを照射した。まず、5mWのパワーで200nsずつ5回照射したところ反射率が低下した。次に、場所をかえて同じように5mWで200ns 5回照射したのち、10mWにて200ns 1回照射したところ、再び反射率が上昇した。2つの操作をくり返すと、反射率はくり返し上下することが確認された。

#### 結晶構造の評価

上記の分割した円板から記録膜をはがし、電子顕微鏡にて膜の結晶構造を調べた。

まず、成膜後レーザー光照射を全く行っていない未記録部は、結晶の規則正しい配列に起因する電子の回折は見られず、非晶質状態であった。次に、多数回光パルス照射して反射率を低下させた

部分は、第6図の写真(1)(a)に見られる如く、約 $1 \mu m$ のスポット状に完全に結晶化していることがわかった。さらに、強パルス照射によって、再び反射率を増加させた部分を観察したところ、第7図の写真(1)(b)に見られる如く、同様に結晶状態であり、ただし中心部の結晶粒の大きさが大きくなっていることが判明した。第6図および第7図の写真は、それぞれ電子顕微鏡による(1)が電子線回折パターン、(b)が明視野像である。この電子顕微鏡の観察により、記憶膜は結晶と非晶質(または成膜後の状態に近い結晶の乱れた状態)との間の相転移によって情報を記録するのではなく、一旦結晶化した後に結晶と結晶の間の状態変化によって情報を記録していることが判明した。

なお、走査型電子顕微鏡による観察では、光照射された部分に膜のわずかな凹凸が見出された。しかも、記録部分と消去部分は凹凸の方向が逆であることも確認できた。

#### 電気伝導度

次に、石英基板上に上記と同様にして形成した

薄膜を電気炉にて加熱して、取り出し、室温に冷却してから電気伝導度を測定した。その結果を第8図にグラフとして示す。190℃付近に急激な電気伝導度の増加が見られる。これは非晶質から結晶に遷移したときの電気伝導度の変化である。しかし、200℃以上では電気伝導度の大きな変化は見られない。電子顕微鏡観察の結果から記録および消去の両状態とも結晶状態であることがわかっているので、情報記録に利用している2つの結晶状態の電気伝導度には、非晶質と結晶質の電気伝導度の差異と異なり、本質的な差異はないと考えられる。

#### 耐久試験

前記の情報を記録したディスクを70℃相対湿度85%の雰囲気中に置き、時々室温にもどしてC/Nを測定したところ、第9図に示す如く、3ヶ月を経過してもC/Nの低下量は3dB以下であった。

これは記録に使われたInSbの薄膜が化学的に安定であること、および本記憶方法が長期間の情報

保持に適していることを示している。

#### 発明の効果

本発明によれば、薄膜に光パルスを照射するのみで高密度に記録でき、しかも必要な時には消去および再記録でき、さらに長期間安定に情報を保持できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による光学的情報記憶および再生方法の光学系を示す模式図、第2図はレーザー光照射の条件による記憶膜の反射率の変化を示すグラフ図、第3図は記憶照射時間に関する記憶相対コントラストを表わすグラフ図、第4図および第5図は本発明を実施するための光学的情報記憶媒体の要部断面図、第6図(1)(a)は記憶媒体の低反射率部の電子顕微鏡による電子線回折パターンの写真および薄膜の結晶組織の写真、第7図(1)(b)は記憶媒体の高反射率部の電子顕微鏡による電子線回折パターンの写真および薄膜の結晶組織の写真、第8図はInSb薄膜の電気伝導度の温度変化を示すグラフ図、第9図はInSb薄膜のC/Nの長時

特開昭61-134925 (6)

間変化を示すグラフ図である。

- 1 …レーザーダイオード、2 …光、  
 3 …ビーム整形光学系、  
 4 …偏光ビームスプリッター、  
 5 …1/4波長板、6 …対物レンズ、  
 7 …記憶薄膜、8 …基板、  
 9 …レンズアクチュエータ、  
 10 …レンズ、11 …光検知器、  
 21 …アクリル基板、22 …InSb薄膜、  
 23 …有機質保護膜、24 …無機質安定化層。

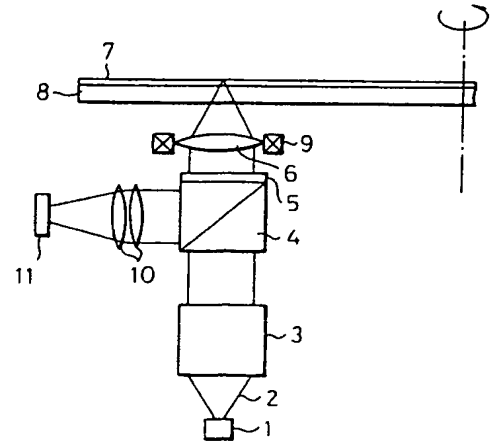
特許出願人

富士通株式会社

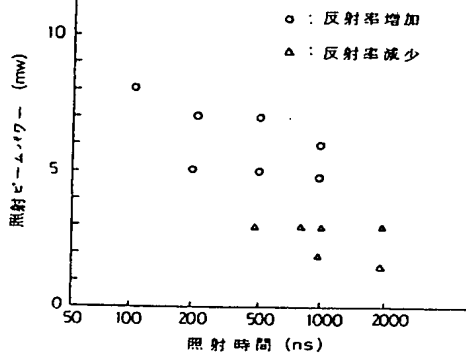
特許出願代理人

弁理士 青 木 朗  
 弁理士 西 館 和 之  
 弁理士 内 田 幸 男  
 弁理士 山 口 昭 之

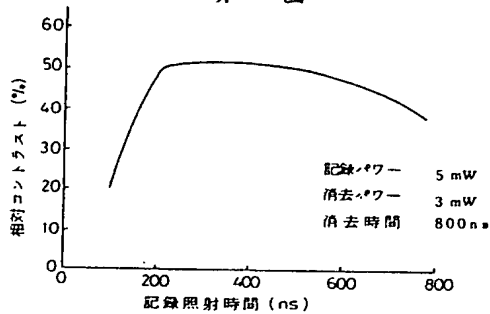
第 1 図



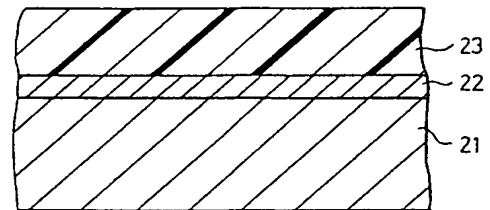
第 2 図



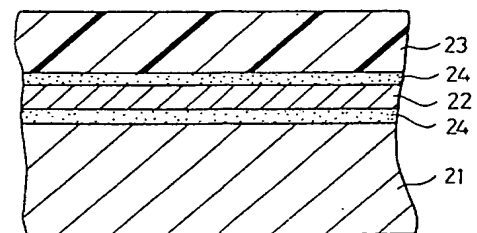
第 3 図



第 4 図

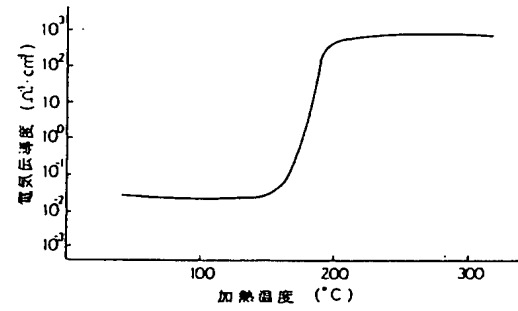


第 5 図

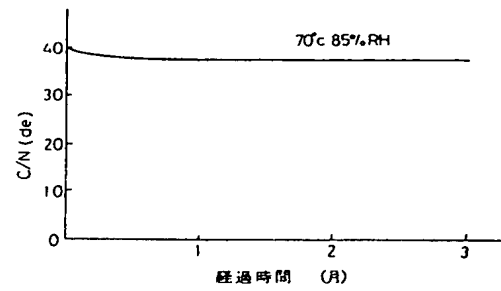


特開昭61-134925 (7)

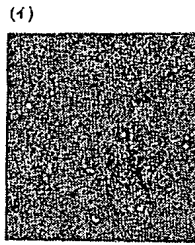
第8図



第9図

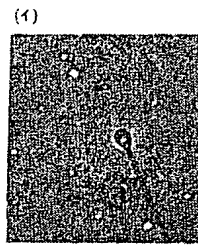


第6図

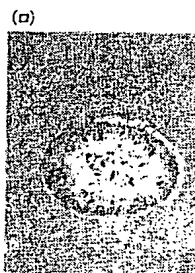


同相パターン

第7図



同相パターン

顕微鏡像 1 $\mu\text{m}$ 顕微鏡像 1 $\mu\text{m}$